

61

Int. Cl.:

B 01 j, 9/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Deutsche Kl.: 12 g, 4/01

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2040 501

Aktenzeichen: P 20 40 501.0

Anmeldetag: 14. August 1970

Offenlegungstag: 17. Februar 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Durchführung von exothermen Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Schuster, Ludwig, Dr.; Boettger, Günter, Dr.;
Reiß, Wolfgang, Dr.; 6700 Ludwigshafen;
Toussaint, Herbert, Dr.; Hoffmann, Herwig, Dr.; 6710 Frankenthal

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

Unser Zeichen: O.Z. 26 925 Ste/ef

6700 Ludwigshafen, 13.8.1970

Verfahren zur Durchführung von exothermen Reaktionen zwischen
einem Gas und einer Flüssigkeit

Es ist bekannt, exotherme Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten in Gegenwart von festen Katalysatoren, z.B. die Reaktion von Acetylen und Formaldehyd zu Butindiol (vergleiche Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 3 (1953), Seiten 109 bis 119), in der Weise auszuführen, daß man die Flüssigkeit in Füllkörperkolonnen über den als Füllkörper verwendeten Katalysator herabrieseln läßt, während gleichzeitig das Gas im Gleichstrom geführt wird. Bei diesem sogenannten Rieselfverfahren wird jedoch nur eine schlechte Raumzeitausbeute erzielt. Wegen der schwierigen Wärmeabführung werden wegen des Auftretens von lokalen Temperaturspitzen sehr leicht Nebenprodukte gebildet und bzw. oder Katalysatorschädigungen verursacht.

Aus dem A.I.Ch.E. Journal, Bd. 10 (1964), Seiten 951 bis 957, ist bekannt, daß beim Hindurchleiten eines Gases und einer Flüssigkeit im Gleichstrom durch eine mit Füllkörpern gefüllte Kolonne je nach der Belastung der Kolonne durch Gas und Flüssigkeit die folgenden Strömungsarten auftreten:

1. Im Rieselbereich rieselt die Flüssigkeit über die Füllkörperpackung und das Gas fließt kontinuierlich durch die Zwischenräume zwischen den Füllkörpern. Die Flüssigkeit fließt als laminarer Film über die einzelnen Füllkörper.
2. Bei der sogenannten Übergangsströmung (transition flow) bewegt sich die Flüssigkeit in einer Art turbulenter Strömung durch das Füllkörperbett.
3. Bei der pulsierenden Strömung durchlaufen Pulsationen in Form von Wellen höherer Dichte mit einer bestimmten Frequenz die Füllkörpersäule.

Es wurde nun gefunden, daß sich exotherme Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit in Gegenwart fester Katalysatoren durch Hindurchleiten des Gases und der Flüssigkeit im Gleichstrom durch ein Füllkörper enthaltendes langgestrecktes Reaktionsgefäß vorteilhaft durchführen lassen, wenn man Gas und Flüssigkeit in Form der Übergangsströmung (transition flow), wie sie aus A.I.Ch.E. Journal, Bd. 10 (1964), Seiten 952 bis 953, bekannt ist, durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchleitet und dabei ein Verhältnis von zugeführter zu das Reaktionsgefäß verlassender Gasmenge von 4 : 1 bis 100 : 1 aufrechterhält.

Bei dem neuen Verfahren wird eine sehr innige Vermischung von Gas und Flüssigkeit erzielt und gleichzeitig eine wesentlich höhere Belastung der Füllkörpersäule mit Gas und Flüssigkeit erreicht als nach dem Rieselfverfahren. Daher werden die Reaktionsprodukte aus Gas und Flüssigkeit in wesentlich höherer Raumzeitausbeute erhalten als bei der Herstellung nach dem Rieselfverfahren. Die Reaktionswärme läßt sich sehr leicht ableiten, ohne daß örtliche Temperaturspitzen auftreten. Hierdurch wird die Bildung von Nebenprodukten weitgehend verhindert, so daß die Reaktionsprodukte in einer höheren Reinheit erhalten werden als nach den bekannten Verfahren.

Bei dem vorliegenden Verfahren wird ein Verhältnis von zugeführter zu das Reaktionsgefäß verlassender Gasmenge von 4 : 1 bis 100 : 1 aufrechterhalten. Hierdurch läßt sich bei der Umsetzung das Auftreten einer pulsierenden Strömung vermeiden, die in der Apparatur schädliche Druckstöße hervorruft und gleichzeitig die Umsetzungsgeschwindigkeit erheblich herabsetzt. Außerdem hat diese Arbeitsweise den Vorteil, daß eine relativ geringe Gasmenge das Reaktionsgefäß verläßt, so daß in der Regel auf eine Rückführung des Gases im Kreislauf verzichtet werden kann. Hierdurch wird eine beträchtliche Einsparung an Apparaten erzielt.

Das erfindungsgemäß einzuhaltende Verhältnis von zugeführter zu das Reaktionsgefäß verlassender Gasmenge von 4 : 1 bis 100 : 1,

vorzugsweise von 5 : 1 bis 20 : 1, läßt sich in einfacher Weise einstellen, z.B. indem man das Reaktionsgas ohne Verdünnung durch Inertgas soweit umsetzt, daß sich das erfindungsgemäß einzuhaltende Verhältnis von zugeführter zu abgeführter Gasmenge einstellt. Dementsprechend wird das als Ausgangsstoff zu verwendende Gas, wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Äthylen, Wasserstoff, Acetylen, Sauerstoff, in der Regel als reines bzw. technisch reines Gas verwendet. Es ist zwar auch eine Verdünnung des als Ausgangsstoff zu verwendenden Gases mit Inertgasen, wie Stickstoff, möglich, jedoch beträgt die Menge an Inertgas in der zugeführten Mischung aus Reaktionsgas und Inertgas höchstens 20 Vol. %.

Die Flüssigkeit kann in reiner Form oder als Mischung mit unter den Reaktionsbedingungen inerten Flüssigkeiten, z.B. organischen Lösungsmitteln oder dem Reaktionsprodukt selbst, angewendet werden. Außerdem kann die Flüssigkeit eine Lösung eines festen oder gasförmigen Ausgangsstoffes in einem inerten Lösungsmittel sein.

Die exotherme Reaktion zwischen Gas und Flüssigkeit wird in Gegenwart fester Katalysatoren durchgeführt. Der Katalysator kann als solcher oder nach Auftragen auf einem inerten Trägermaterial als Trägerkatalysator verwendet werden. Im allgemeinen dient der Katalysator gleichzeitig als Füllkörper. Es ist jedoch möglich, neben den katalytisch wirksamen Füllkörpern inerte Füllkörper zu verwenden. Die Füllkörper können beispielsweise die Form von Kugeln, Ringen, Zylindern oder Tabletten aufweisen. Bei der Verwendung von kugelförmigen Füllkörpern weisen die Kugeln im allgemeinen einen Durchmesser zwischen 2 und 8 mm auf. Als zylinderförmige Füllkörper werden im allgemeinen Zylinder mit einer Länge von 2 bis 15 mm und einem Durchmesser zwischen 2 und 6 mm verwendet. Nicht kugel- oder zylinderförmige Füllkörper weisen im allgemeinen ein Volumen auf, das dem der kugelförmigen Füllkörper entspricht.

Das Verfahren ist insbesondere für solche exothermen Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit in Gegenwart fester Katalysatoren geeignet, zu deren Durchführung ein enger Tempera-

turbereich einzuhalten ist, d.h. für Reaktionen bei denen sich das Auftreten von Temperaturschwankungen während der Reaktion bzw. das Auftreten von örtlichen Temperaturspitzen als ungünstig erweist. Unter engem Temperaturbereich ist im allgemeinen eine Schwankungsbreite von $\pm 20^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise von $\pm 5^{\circ}\text{C}$ zu verstehen. Das Verfahren ist daher z.B. vorteilhaft geeignet für die katalytische Hydrierung und für die Äthinylierungsreaktion. Weitere geeignete Reaktionen sind z.B. die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, wie Cyclohexan, p-Xylol mit molekularem Sauerstoff, die Halogenierung von Kohlenwasserstoffen. Bei der Anwendung des neuen Verfahrens auf die einzelnen Reaktionen werden im allgemeinen die für die Reaktion üblichen allgemeinen Reaktionsbedingungen, wie feste Katalysatoren, Temperatur nicht berührt. Die durch das neue Verfahren bedingte raschere und intensivere Durchmischung von Gas und Flüssigkeit kann jedoch von Einfluß sein auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei es gegebenenfalls zweckmäßig ist, die Verfahrensparameter, die mittlere Verweilzeit, Temperatur und Katalysatormenge, die bei einer technischen Arbeitsweise sich als optimal erwiesen haben, aufgrund der neuen höheren Reaktionsgeschwindigkeit erneut zu optimieren.

Es ist ein wesentliches Merkmal des neuen Verfahrens, daß Gas und Flüssigkeit in Form der Übergangsströmung (transition flow) wie sie in A.I.Ch.E. Journal Bd. 10 (1964), Seiten 952 bis 953 beschrieben ist, durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchgeleitet werden. Wie wir gefunden haben, ist der Übergang von der Rieselströmung zur Übergangsströmung durch einen plötzlichen Anstieg der Druckdifferenz Δp gekennzeichnet (vergleiche Figur 1). Der Übergang vom Bereich der Übergangsströmung zum Bereich der Pulsationen ist durch das Auftreten der pulsierenden Strömung gekennzeichnet, die beispielsweise durch Druckstöße in der Apparatur angezeigt wird.

Die Einstellung der Übergangsströmung kann nun beispielsweise auf visuelle Weise und/oder durch Messung der Druckdifferenz Δp erfolgen. Die Einstellung der Übergangsströmung durch Messung der Druckdifferenz Δp erfolgt z.B. in der Weise, daß

BAD ORIGINAL

209808/1645

man die für die Umsetzung vorgesehene Belastung des Reaktionsgefäßes mit Gas, gemessen in Normalvolumenteilen je Zeiteinheit, einstellt und beginnend bei einer Belastung F des Reaktionsgefäßes mit Flüssigkeit, gemessen in Volumenteile je Zeiteinheit, von etwa Null an steigende Mengen Flüssigkeit durch das Reaktionsgefäß hindurchleitet. Hierbei wird zunächst der Rieselbereich durchlaufen, der durch einen nahezu linearen langsamen Anstieg der Druckdifferenz Δp mit steigender Belastung F gekennzeichnet ist. Bei weiterer Steigerung der Flüssigkeitsbelastung F wird der Beginn des Bereichs der Übergangsströmung durch einen plötzlichen zunehmend steileren Anstieg der Druckdifferenz Δp angezeigt. Im allgemeinen ist der Bereich der Übergangsströmung dann erreicht, wenn der Anstieg der Druckdifferenz Δp mit steigender Belastung F , ausgedrückt als $\frac{d(\Delta p)}{dF}$, um mindestens den Faktor 2, vorzugsweise

um den Faktor 3, größer ist als der durchschnittliche Anstieg im Rieselbereich. Mit weiterer Steigerung der Flüssigkeitsbelastung F erfolgt der Anstieg wieder linear, jedoch nun wesentlich steiler als im Bereich der Rieselströmung (vergleiche Figur 1). Mit weiterer Steigerung der Flüssigkeitsbelastung F wird der Bereich der Übergangsströmung schließlich durchlaufen und es wird der Bereich der pulsierenden Strömung erreicht, der durch die von den Pulsationen hervorgerufenen Schwankungen der Druckdifferenz Δp gekennzeichnet ist. Die Schwankungen erfolgen etwa mit der Frequenz der Pulsation. Visuell wird die Übergangsströmung beispielsweise in der in A.I.Ch.E. Journal, Bd. 10 (1964), Seiten 952 bis 953 beschriebenen Weise eingestellt. Dabei beobachtet man im Reaktionsgefäß, daß der Anfangsteil des Reaktionsgefäßes nach der Zuführung von Gas und Flüssigkeit von einem innigen Gemisch von Gas und Flüssigkeit turbulent durchströmt wird. Da das Gas während der Reaktion zunehmend verbraucht wird, nimmt die Zahl der Gasbläschen im Reaktionsgemisch beim Durchlaufen des Reaktionsgefäßes ab, und im entsprechenden Maße wird das durch den Verbrauch des Gases frei werdende Volumen durch die Flüssigkeit ausgefüllt. An der Abführung des Reaktionsgefäßes beobachtet man dann schließlich, je nach dem Grade der Umsetzung des Gases oder dem Gehalt an

Inertgas, daß praktisch gar kein Gas mehr austritt bzw. nur ein Bruchteil des eingesetzten Gases in Form von Gasblasen in der Flüssigkeit das Reaktionsgefäß verläßt.

Zur Erzielung des erfindungsgemäß erforderlichen Umsatzes des Gases ist die Verwendung eines langgestreckten Reaktionsgefäßes erforderlich. Die Reaktionsgefäße können einen Querschnitt in beliebiger Form, beispielsweise in Form eines Quadrats oder einer Ellipse aufweisen. Im allgemeinen verwendet man zylinderförmige Reaktionsgefäße. Das Verhältnis von Durchmesser zu Länge des Reaktionsgefäßes beträgt im allgemeinen 1 : 5 bis 1 : 300, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 150, insbesondere 1 : 20 bis 1 : 100. Anstelle eines langgestreckten Reaktionsgefäßes mit dem angegebenen Verhältnis von Durchmesser zu Länge können jedoch auch zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Einzelreaktionsgefäße verwendet werden, die jeweils ein größeres Verhältnis von Durchmesser zu Länge wie beim langgestreckten Reaktionsgefäß aufweisen, die aber in der Wirkung dem langgestreckten Reaktionsgefäß entsprechen. In der Regel wird man zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Einzelreaktionsgefäße anstelle eines langgestreckten Reaktionsgefäßes verwenden, wenn ein einzelnes langgestrecktes Reaktionsgefäß wegen seiner Länge technische Schwierigkeiten hervorrufen würde. Dementsprechend beträgt die Zahl der hintereinandergeschalteten Reaktionsgefäße in der Regel zwei bis zehn.

Die Reaktionsgefäße können senkrecht oder waagrecht ausgerichtet sein und auch Zwischenlagen einnehmen. Vorzugsweise werden jedoch senkrecht stehende Reaktionsgefäße verwendet. Die senkrecht stehenden Reaktionsgefäße können von oben nach unten oder von unten nach oben von Gas und Flüssigkeit im Gleichstrom durchflossen werden. Im allgemeinen wird man in den senkrecht stehenden Reaktionsgefäßen Gas und Flüssigkeit von oben nach unten leiten.

Bei Gas-Flüssigkeitsreaktionen mit besonders hoher Umsetzungsgeschwindigkeit für das Gas kann es vorteilhaft sein, die insgesamt zuzuführende Gasmenge nicht als gesamte Menge in den

Anfangsteil des langgestreckten Reaktionsgefäßes einzuführen, weil man hierdurch leicht in den Bereich der pulsierenden Strömung geraten könnte, sondern die insgesamt zuzuführende Gasmenge in zwei oder mehreren Teilmengen in Richtung der Achse des Reaktionsgefäßes hintereinanderliegenden Segmenten des Reaktionsgefäßes zuführt. Bei dieser Arbeitsweise wird man in der Regel 2 bis etwa 5 Teilmengen zuführen, wobei man bei der Hintereinanderschaltung von mehreren Reaktionsgefäßen die Teilmengen zweckmäßig jeweils dem Anfangsteil der Einzelreaktionsgefäße zuführt. Bei dieser Ausführungsform kann durch das Zwischenschalten von Wärmeaustauschern eine besonders gleichmäßige Temperaturführung erzielt werden.

Das Verfahren der Erfindung kann diskontinuierlich und kontinuierlich ausgeführt werden. Das Verfahren wird z.B. in der Weise kontinuierlich ausgeführt, daß man das Reaktionsgemisch im Kreise durch das Füllkörpergefäß hindurchleitet, wobei man die Ausgangsstoffe dem im Kreise geführten Reaktionsgemisch vor dem Eintritt in das Reaktionsgefäß zuführt und das Reaktionsprodukt dem im Kreise geführten Reaktionsgemisch nach Verlassen der Reaktionszone entnimmt. Man kann das kontinuierliche Verfahren auch in der Weise ausführen, daß man das Reaktionsgemisch mehrere, z.B. 3 bis 5 hintereinandergeschaltete Umlaufapparaturen durchlaufen läßt.

Bei der Anwendung des neuen Verfahrens auf die Äthinylierungsreaktion, d.h. die Herstellung von Alkinolen und bzw. oder Alkindiolen durch Umsetzung von Acetylenen mit Aldehyden in Gegenwart von Schwermetall-Acetyliden und gegebenenfalls in Gegenwart von basischen Mitteln, werden in der Regel Acetylide von Schwermetallen der ersten oder zweiten Gruppe des Periodensystems als feste Katalysatoren verwendet. Die Schwermetall-Acetylide können als solche für die Reaktion eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Schwermetalle selbst oder deren Salze einzusetzen, welche dann zu Beginn der Umsetzung in die entsprechenden Acetylide umgewandelt werden. Geeignete Schwermetalle sind beispielsweise Silber, Gold, Quecksilber, und insbesondere Kupfer. Bei der Verwendung von Schwermetall-

salzen ist die Art des Anions nicht kritisch. Als Schwermetallsalze kommen beispielsweise Kupferphosphat, Kupferacetat, Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(II)-chlorid, Kupferacetat, Kupferformeat, Silbernitrat oder Quecksilberchlorid in Betracht. Die Schwermetall-Acetylide werden vorzugsweise nach dem Auftragen auf geformtes Trägermaterial, welches gleichzeitig als Füllkörper dient, verwendet. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Aluminiumoxid, Tierkohle, Kieselgur und insbesondere Kieselgel.

Die Äthinylierung wird zweckmäßig in Gegenwart eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels, wie Alkohole, Äther, Ester, Carbonamide, aromatische und aliphatische, Kohlenwasserstoffe oder Wasser ausgeführt. Es seien hier beispielsweise genannt Äthanol, Isobutanol, n-Butanol, Äthylglycol, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon. Man kann auch das Endprodukt selbst oder überschüssigen flüssigen Ausgangsstoff als Verdünnungsmittel verwenden.

Für die Äthinylierung werden Alkylacetylene, vorzugsweise solche mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Arylacetylene, vorzugsweise solche mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen sowie Alkenyl- und Alkinylacetylene mit vorzugsweise 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und insbesondere Acetylen selbst verwendet. Es seien beispielsweise genannt Methylacetylen, Äthylacetylen, Phenylacetylen, Vinylacetylen, Diacetylen.

Für die Äthinylierung werden aromatische Aldehyde mit vorzugsweise bis zu 11 Kohlenstoffatomen und insbesondere aliphatische Aldehyde verwendet. Die aliphatischen Aldehyde weisen im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatome auf. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Acetaldehyd, Butyraldehyd, n-Capronaldehyd, Benzaldehyd und vorzugsweise Formaldehyd. Der Formaldehyd kann in monomerer Form z.B. als technische wässrige Formaldehydlösung, beispielsweise als 20 bis 50 gewichtsprozentige Lösung oder in polymerer Form, z.B. als Trioxan und insbesondere Paraformaldehyd, verwendet werden. Technische wässrige Formaldehydlösungen werden bevorzugt verwendet.

Im allgemeinen wird die Umsetzung ohne Zugabe von basischen Mitteln ausgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die Äthinylierung in Gegenwart von basischen Mitteln durchzuführen. Als basische Mittel kommen beispielsweise Carbonsäuresalze, Carbonate, Hydroxide der Erdalkali- oder Alkalimetalle in Betracht. Es seien hier beispielsweise genannt Kaliumformiat, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumhydroxyd. Die basischen Mittel können beispielsweise in gelöster Form in der Reaktionsmischung angewendet werden.

Bei dem Verfahren wird der Ausgangsstoff mit dem niedrigeren Siedepunkt gasförmig und der Ausgangsstoff mit dem höheren Siedepunkt als Flüssigkeit zugeführt. Die Äthinylierungen werden im allgemeinen bei Temperaturen zwischen -10 und 120°C , insbesondere zwischen -10 und 100°C durchgeführt.

Im allgemeinen werden die Ausgangsstoffe im Molverhältnis von etwa $1 : 1$ zur Reaktion gebracht. Es ist jedoch auch möglich, einen der beiden Ausgangsstoffe im Überschuß zu verwenden, wobei zweckmäßig ein Molverhältnis der Ausgangsstoffe zwischen $1 : 1$ und $1 : 10$, insbesondere zwischen $1 : 1$ und $1 : 3$ aufrecht erhalten wird.

Bei der Anwendung des neuen Verfahrens auf die katalytische Hydrierung können die üblichen festen Hydrierkatalysatoren wie Platin-, Palladium-, Rhodium-, Ruthenium-, Nickel- oder Kobalt-Metalle, die zweckmäßig auf Trägermaterialien wie Tierkohle, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Kieselgel, Aluminiumoxid aufgebracht sind, verwendet werden. Nach dem neuen Verfahren können die üblichen katalytischen Hydrierungen ausgeführt werden, z.B. die Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung zur entsprechenden Doppelbindung oder gesättigten Bindung, die Hydrierung der Doppelbindung, die Hydrierung von aromatischen zu cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen, von Carbonylgruppen zu Hydroxylgruppen, von Nitrogruppen zu Aminogruppen, von Nitrilverbindungen zu Aminen, von Aminoxydgruppen zu Aminen, die Hydrogenolyse von Schutzgruppen, wie Benzylester- oder Benzyläthergruppen, die Hydrogenolyse von Säurechloriden zu Aldehyden.

Die Hydrierung kann in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, die Hydrierung in Gegenwart der für die katalytische Hydrierung gebräuchlichen Flüssigkeiten, wie Äthern, Estern, niederen aliphatischen Carbonsäuren, Alkoholen oder Wasser durchzuführen. Für die erfindungsgemäße katalytische Hydrierung können z.B. Temperaturen zwischen 10 und 300°C und Drücke zwischen Atmosphärendruck und 325 at angewendet werden. Es ist jedoch auch möglich, bei vermindertem Druck, z.B. 600 Torr, zu arbeiten.

Beispiel 1

Für die Umsetzung wurde eine druckfeste Füllkörpersäule 1 aus nicht rostendem Stahl mit einer Länge von 6 m und einem Durchmesser von 45mm verwendet (vgl. Fig. 2). Die Füllkörpersäule war mit einem in Strängen von 3 mm Durchmesser und 2,5 bis 5 mm Länge geformten Trägerkatalysator gefüllt, dessen Analyse einen Gehalt von 85 Gew.% Kieselgel, 12 Gew.% CuO und 3 Gew.% Wismut ergab. Durch Leitung 11a wurde 1 l je Stunde 37-gewichtsprozentige wäßrige Formaldehydlösung 11 und durch Leitung 9a 120 Normaliter je Stunde Acetylen 9 zugeführt. Durch Zuführung 12 wurde die im Kreis geführte Reaktionsflüssigkeit der Füllkörpersäule zugeführt. Nach Durchlaufen der Füllkörpersäule erfolgte im Abscheider 2 eine Trennung in Gasphase und flüssiges Reaktionsgemisch. 92 l je Stunde des flüssigen Reaktionsgemisches werden aus dem Abscheider durch Abführung 16 über Umlaufpumpe 3 und Durchflußmesser 6 sowie über den Umlaufkühler 5 im Kreis geführt. Ein Teil des flüssigen Reaktionsgemisches aus dem Abscheider 2 wird durch Abführung 14 als Reaktionsprodukt 15 entnommen. Über Abführung 10a werden 30 NL Abgas 10 je Stunde entnommen. Der Differenzdruck zwischen Zuführung zur Säule und Abführung von der Säule wird über den Differenzdruckmesser 8 gemessen und beträgt 0,3 atü. Bei einem Acetylendruck von 5 atü beträgt die Reaktionstemperatur in der Füllkörpersäule 105°C. Aus dem Abscheider werden je Stunde 1,17 l Reaktionsprodukt 15 abgeführt, das einen Formaldehydgehalt von 15 Gew.% aufweist. Die Ausbeute an Butindiol beträgt, bezogen auf umgesetzten Formaldehyd, 97 % der Theorie. Der Umsatz an Formaldehyd beträgt 60 %.

Beispiel 2

Fünf senkrecht stehende Füllkörpersäulen von je 8 m Länge und einem Durchmesser von 140 mm werden durch Röhren so hintereinandergeschaltet, daß das untere Ende des ersten Reaktors mit dem oberen Ende des zweiten Reaktors, das untere Ende des zweiten mit dem oberen Ende des dritten Reaktors und so fort verbunden ist.

Das jeweils einen Reaktor am unteren Ende verlassende Gas-Flüssigkeitsgemisch wird also ohne weitere Trennung auf den Kopf des nächsten Reaktionsgefäßes gegeben. Am Ende des letzten Reaktors befindet sich ein Trenngefäß. Die fünf Füllkörpersäulen werden mit einem Hydrierkatalysator gefüllt, der aus Strängen von 6 mm Durchmesser und 4 bis 10 mm Länge besteht und jeweils 20 % Nickel auf Kieselgel enthält.

Durch die fünf Säulen werden nun 960 l je Stunde 2-Äthylhexanol-1 im Kreis gepumpt und 160 l je Stunde 2-Äthylhexan-2-al-1 am Kopf der ersten Kontaktsäule zudosiert. Die Temperatur des eintretenden Gemisches beträgt 90°C. Außerdem werden am Kopf der ersten Säule 44 Nm³ je Stunde Wasserstoff unter einem Druck von 27 atü eingepreßt. Gas und Flüssigkeit durchlaufen die fünf Türme in der Richtung jeweils von oben nach unten und werden nach dem Durchlaufen des fünften Turmes wieder getrennt. Aus dem Flüssigkeitskreislauf werden 162 l je Stunde als Reaktionsprodukt entnommen. Die austretende Gasmenge beträgt 5,5 Nm³ je Stunde und wird als Abgas abgeleitet. Das die letzte Säule verlassende Produkt hat eine Temperatur von 170°C. Das zum ersten Turm zurückgeführte Gemisch wird auf 120°C abgekühlt. Das den letzten Turm verlassende 2-Äthylhexanol-1 weist eine Reinheit von 96 % auf. Die Ausbeute beträgt 97,7 %.

Beispiel 3

Ein Glasrohr von 30 mm lichter Weite und 2 m Länge wurde mit einem Hydrierkatalysator aus Strängen von 2 mm Durchmesser und 2 bis 6 mm Länge gefüllt, dessen Analyse einen Gehalt von 0,4 Gew. %

Palladium und 99,6 Gew.% Kieselgel ergab. Am Kopf der senkrecht stehenden Säule wurden durch eine Leitung 1,2 l je Stunde einer 20-gewichtsprozentigen Lösung von Trimethyl-p-benzochinon in Isobutanol zugepumpt und durch eine weitere Leitung 50 NL je Stunde Wasserstoff zugegeben. Das untere Ende des Rohres war mit einem Gefäß verbunden, in dem sich das das Rohr verlassende Gas-Flüssigkeitsgemisch trennte. Die Flüssigkeit wurde durch eine Pumpe im Kreislauf wieder auf den Kopf des Reaktionsrohres gefördert und eine der zugeführten Chinonlösung entsprechende Menge aus dem Abscheider entnommen. Die Menge der im Kreis gepumpten Flüssigkeit betrug 56 l je Stunde. Zwischen dem oberen und unteren Ende der Säule stellte sich ein Differenzdruck von 55 Torr ein. Die Temperatur der umgepumpten Flüssigkeit betrug 85°C. Am unteren Ende des Rohres ließ man über das Trenngefäß 1,5 NL je Stunde Abgas entweichen. Aus dem Abscheider wurde 1,2 l Reaktionslösung je Stunde abgeführt, die einen Gehalt an Trimethylhydrochinon von 20 Gew.% hatte. Umsatz und Ausbeute betrugen praktisch 100 % der Theorie.

Abhängigkeit der Druckdifferenz Δp von der Flüssigkeitsbelastung F der Füllkörpersäule:

Zur Messung der Abhängigkeit der Druckdifferenz Δp von der Flüssigkeitsbelastung der Füllkörpersäule F wurde die folgende Apparatur (vgl. Fig. 3) verwendet: Ein 130 cm langes Glasrohr 1 mit einer lichten Weite von 45 mm ist auf eine Länge von 120 cm mit Glaskugeln von 3 mm Durchmesser gefüllt. Die Glaskugeln werden am unteren Ende der Säule durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 1,5 mm festgehalten. Die Ausflußöffnung weist einen Querschnitt auf, der größer ist als der zwischen den Kugeln zur Verfügung stehende freie Querschnitt, so daß sich kein zusätzlicher Druck durch den Stau von Gas und Flüssigkeit in der Ausflußöffnung ausbilden kann. Die Messung der eintretenden Gas- und Flüssigkeitsmengen erfolgt durch die Rotameter 7 und 6. Die Druckdifferenz Δp wird im Manometer 8 gemessen. Zur Messung der Druckdifferenz Δp wurde jeweils die Wasserstoffmenge (9) konstant gehalten und die Flüssigkeitsbelastung F langsam gesteigert, wobei als Flüssigkeit Wasser verwendet wurde. Die Ab-

BAD ORIGINAL

209808/1645

- 13 -

2040501

- 13 -

O.Z. 26 925

hängigkeit der Druckdifferenz Δp von der Flüssigkeitsmenge F bei verschiedenen, für jede Versuchsreihe jedoch konstant gehaltenen Gasmengen wird in Fig. 1 dargestellt.

209808/1645

- 14 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung von exothermen Reaktionen zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit in Gegenwart fester Katalysatoren durch Hindurchleiten des Gases und der Flüssigkeit im Gleichstrom durch ein Füllkörper enthaltendes langgestrecktes Reaktionsgefäß, dadurch gekennzeichnet, daß man Gas und Flüssigkeit in Form der Übergangsströmung (transition flow), wie sie in A.I.Ch.E. Journal Bd. 10 (1964), Seiten 952 bis 953 beschrieben ist, durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchleitet und dabei ein Verhältnis von zugeführter Gasmenge zu das Reaktionsgefäß verlassender Gasmenge von 4 : 1 bis 100 : 1 aufrechterhält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Gas und Flüssigkeit in der Weise durch das Füllkörper enthaltende Reaktionsgefäß hindurchleitet, daß die Belastung des Reaktionsgefäßes durch die Flüssigkeit in dem Bereich liegt, der bei jeweils konstanter Gasbelastung des Reaktionsgefäßes und steigender, im Rieselbereich beginnender Flüssigkeitsbelastung einerseits durch den Beginn eines plötzlichen zunächst zunehmend steileren Anstieges der Druckdifferenz Δp zwischen Zuführung der Flüssigkeit zum Reaktionsgefäß und Abführung der Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß und nach Durchlaufen des Bereiches mit steigender Flüssigkeitsbelastung andererseits durch den Beginn der Zone der pulsierenden Strömung, die durch das Auftreten von durch Pulsationen hervorgerufenen Schwankungen der Druckdifferenz Δp gekennzeichnet ist, begrenzt wird, und dabei ein Verhältnis von zugeführter Gasmenge zu das Reaktionsgefäß verlassender Gasmenge von 4 : 1 bis 100 : 1 aufrechterhält.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das langgestreckte Reaktionsgefäß durch zwei oder mehrere hintereinandergeschaltete Einzelreaktionsgefäße gebildet wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die insgesamt zuzuführende Gasmenge in zwei oder mehreren Teilmengen in Richtung der Achse des Reaktionsgefäßes hintereinanderliegenden Segmenten des Reaktionsgefäßes zuführt.

2040501

O.Z. 26 925

- 15 -

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 3; dadurch gekennzeichnet, daß man jeweils eine Teilmenge der insgesamt zuzuführenden Gasmenge den Einzelreaktionsgefäßen zuführt.

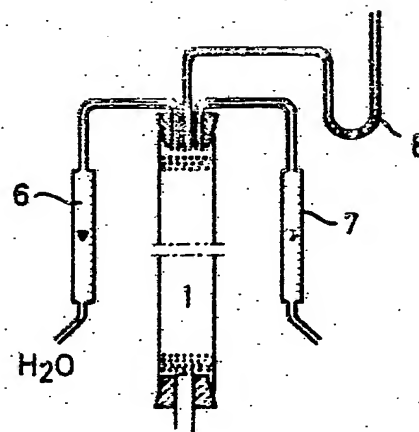
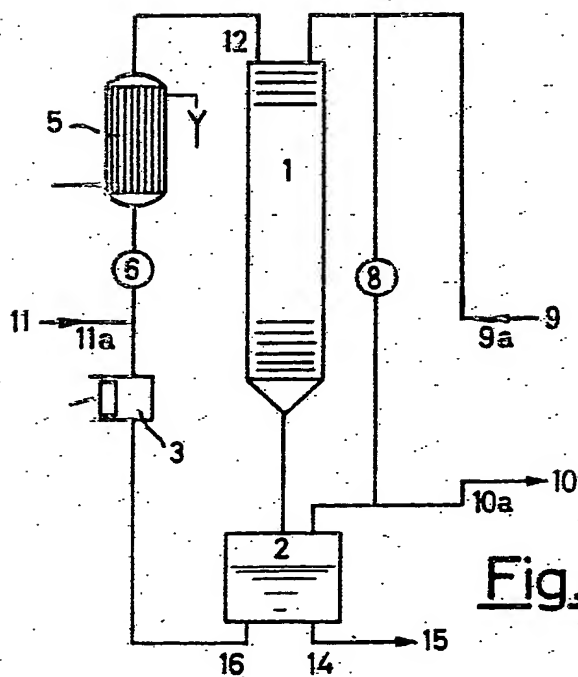
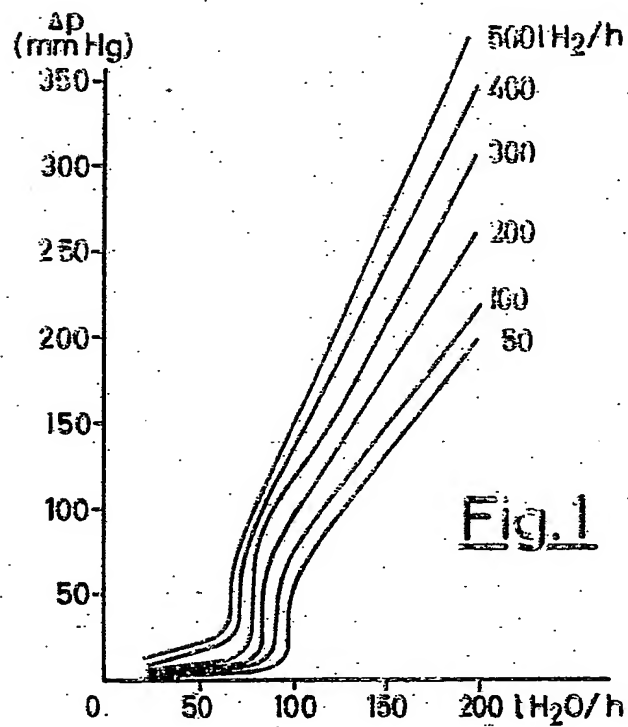
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

Zeichn.

209808/1645

16
Leerseite

12g 4-01 AT: 14.02.1970 ¹⁷ GT: 17.02.1972



11a

PATENT SPECIFICATION

(11) 1362071

1362071

- (21) Application No. 38030/71 (22) Filed 13 Aug. 1971
(31) Convention Application No. P 20 40 501.0
(32) Filed 14 Aug. 1970 in
(33) Germany (DT)
(44) Complete Specification published 31 July 1974
(51) International Classification B01J 9/04 C07C 29/00 29/14 31/00
33/04 37/00 39/08
(52) Index at acceptance

B1F 3A2

C2C 202 20Y 220 227 22Y 28Y 304 30Y 360 361 365 36Y
410 411 413 414 416 418 47X 506 507 509 50Y
607 623 633 662 66Y 776 WT YF YK



(54) PROCESS FOR CARRYING OUT GAS/LIQUID EXOTHERMIC REACTIONS

(71) We, BADISCHE ANILIN- & SODA - FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, a German Joint Stock Company of 6700 Ludwigshafen, Federal Republic of Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a Patent may be granted to us and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following Statement:—

Chemical processes in which an exothermic reaction takes place between a gas and a liquid in the presence of a fixed-bed catalyst (for example hydrogenations) are frequently carried out by causing the liquid to trickle down through a packed column containing catalyst as packing and causing the gas to flow simultaneously down through the column.

In this process, however, the space-time yields obtained are poor. Heat removal is difficult and when local temperature peaks occur, by-products are very easily formed and/or the catalyst is damaged. In most such reactions the gaseous reactant is consumed more or less completely, i.e. the gaseous phase decreases in volume or disappears completely.

A.I.Ch.E. Journal, Vol. 10 (1964) pp. 951—957 states that the following types of flow occur when a gas and a liquid are passed concurrently through a packed column, the actual state of flow depending on the rates at which the gas and liquid are passed to the column:

1. In the region of gas continuous flow the liquid trickles over the packing and the gas flows continuously through the voids in the packing. The liquid flows over the individual pieces of packing as a laminar film.
2. In the region of transition flow the liquid passes through the packing in a form of turbulent flow.
3. In pulsing flow, pulses pass through the

column in the form of waves of relatively high density at a specific frequency so that the passage of material through the column takes place in a sequence of surges.

The present invention seeks to provide a process in which the reaction between a gas and a liquid in the presence of a catalytic fixed bed forming the packing of a column proceeds in a readily controllable manner without local overheating and with very efficient removal of the heat generated during the reaction.

We have found that exothermic reactions between a gas and a liquid may be carried out in an advantageous manner in the presence of a catalytic fixed bed by passing the gas and liquid concurrently through an elongated packed reactor, provided that the passage of gas and liquid through the packing of the reactor is in the form of transition flow, as defined in A.I.Ch.E. Journal, Vol. 10 (1964) pp. 952—953, through the bed and the ratio of gas feed to off-gas is from 4:1 to 100:1, by volume corrected to N.T.P.

According to the invention a process for carrying out an exothermic reaction between a gas and a liquid in the presence of a catalytic fixed bed, comprises passing the gas and the liquid concurrently downwardly through a reactor containing the fixed bed and downwardly through the first bed so as to cause a pressure difference Δp to be set up between the upper and lower ends of the bed, and controlling the rate of the reaction so as to maintain the ratio of the rate by volume of gas fed to the bed to the rate by volume of gas produced from the reaction, after correcting to N.T.P. at from 4:1 to 100:1, the gas fed to the bed being at least partly consumed during the reaction and the rate of flow, F , of the liquid through the bed being at such

[Price 25p]

a value t that, at a constant rate of feeding the gas to the bed, the change of pressure difference Δp with respect to changes in liquid flow rate, i.e.

$$\frac{d(\Delta p)}{dF},$$

is at least twice as great when F equals t as when F equals 1 , 1 being a liquid flow rate which causes at least predominantly laminar flow of the liquid through the bed, and the value t not being great enough to cause pulsing of pressure difference Δp .

Thus, in the new process, the gas and liquid are intimately mixed and the rate of flow of gas and liquid through the bed is substantially higher than in the method carried out in the region of gas continuous flow. For this reason the reaction products of the gas and liquid are obtained in much higher space-time yields. The heat of reaction may be removed very easily without the occurrence of hot spots. This substantially prevents the formation of by-products, and consequently, the reaction products are obtained in a higher purity than in prior art processes.

Also in the present process the gas feed and the reaction rate are adjusted so as to maintain a ratio of rate of gas feed to rate of off-gas from 4:1 to 100:1 by volume corrected to N.T.P. This prevents the occurrence of a pulsating flow under all reaction conditions. Such a pulsing flow produces pressure surges having a damaging effect in the apparatus and also considerably reduces the reaction rate. Thus transition flow conditions are maintained over the specified range. This mode of operation also has the advantage that the amount of gas leaving the reactor is relatively small and is thus usually not worth recycling. This leads to a considerable saving of apparatus.

The gas feed/off-gas ratio of from 4:1 to 100:1 and preferably of from 5:1 to 20:1, as required in the present invention, may be achieved in a simple manner by adjusting the rate of gas feed and the reaction rate, for example by causing the reaction gas, not diluted with inert gas, to be converted to such an extent that the desired ratio of gas feed to off-gas is obtained. Accordingly, the gas used as starting material, for example carbon dioxide, carbon monoxide, ethylene, hydrogen, acetylene or oxygen, is usually employed as a pure or commercially pure product. It is possible to dilute the starting gas with an inert gas such as nitrogen, but the proportion of inert gas in the reaction/inert gas feed may not be more than 20% by volume. It will be appreciated that the gaseous phase may be under virtually any desired pressure provided the pressure used does not cause it to disappear. Pressures commonly used in industry

are, for example, from 0.1 to 500 atmospheres, particularly from 1 to 250 atmospheres.

The liquid may be used in a pure form or in admixture with other liquids which are inert under the conditions of the reaction, for example organic solvents or the reaction product itself. The liquid phase may also consist of a solution of a solid or gaseous starting material in an inert solvent.

The gas/liquid exothermic reaction is carried out in the presence of a catalytic fixed bed. The catalyst may be used as such or it may be supported on an inert carrier. In general, the catalyst also serves as packing. It is possible, however, to employ an inert packing together with the catalytically active packing. The packing may for example be in the form of spheres, rings, cylinders or tablets. Where spheres are used, these generally have diameters of between 2 and 8 mm. Cylindrical bodies generally have a length of from 2 to 15 mm and a diameter of between 2 and 6 mm. Non-spherical or non-cylindrical bodies generally have a volume equivalent to that of spheres.

The process is particularly suitable for gas/liquid exothermic reactions carried out in the presence of a fixed-bed catalyst in a narrow temperature range, i.e. for reactions in which the occurrence of temperature fluctuations during the reaction or the occurrence of hot spots is undesirable. By a narrow temperature range is generally meant a range of variation of $\pm 20^\circ\text{C}$ and preferably of $\pm 5^\circ\text{C}$. Thus our process may be advantageously used for, say, catalytic hydrogenations and acetylene addition reactions (ethynylations). One commercially important process for example is the reaction of acetylene and formaldehyde to butynediol (cf. Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, Vol. 3 (1953) pp. 109—119). Examples of other suitable reactions are the oxidation of hydrocarbons such as cyclohexane or p-xylene with molecular oxygen, and the halogenation of hydrocarbons. The application of our new process to the various reactions does not generally affect the reaction conditions characteristic of the particular reaction (nature and shape of the catalyst, temperature range). However, the increased speed and efficiency of the gas/liquid mixing operation produced by the new process may influence the reaction rate, and it may be necessary to find new optimum values for certain of the parameters, for example average residence time, temperature, amount of catalyst or specific activity of the catalyst, due to the higher reaction rate obtained in the present process.

As we have found, the change from gas continuous flow to transition flow conditions is characterized by a sudden rise in the pressure differential Δp (cf. Figure 1). The change from transition flow to pulsing flow is charac-

terized for example by pressure surges in the apparatus.

The setting up of transition flow may for example be done by visual inspection and/or by measurement of the pressure difference Δp . Setting up transition flow by measuring the pressure difference Δp may be carried out for example by adjusting the rate of flow of gas through the bed (measured in parts by volume (STP) per unit time) and then gradually increasing the rate of flow, F , of liquid through the bed (measured in parts by volume per unit time) from a value l , in which the flow of liquid through the bed is predominantly laminar (i.e. the region of gas continuous flow), to a value t , in which the flow of liquid through the bed is predominantly turbulent (i.e. the region of transition flow), and in which the rate of change of pressure difference Δp with respect to changes in liquid flow rate, expressed as

$$\frac{d(\Delta p)}{dF},$$

is at least twice, preferably three times, that in the region of gas continuous flow. The value t of the rate of flow, F , of the liquid must not be too great or the region of pulsing flow will be entered, which is characterized by fluctuations in the pressure difference Δp caused by the pulses. The fluctuations have approximately the same frequency as the pulses. Visual adjustment of the transition flow conditions may be carried out, for example, in the manner described in A.I.Ch.E. Journal, Vol. 10 (1964) pp. 952—953. To this end, the conditions are adjusted such that the initial portion of the reactor downstream of the gas and liquid inlets is seen to contain an intimate mixture of gas and liquid in the form of a turbulent stream. Since the gas is consumed as the reaction proceeds, the number of gas bubbles in the reaction mixture decreases as the mixture flows through the reactor, the spaces formerly occupied by the consumed gas being filled by the liquid. Finally, it is seen that at the gas outlet of the reactor the amount of off-gas leaving the reactor in the form of bubbles in the liquid is only a fraction of the gas feed or may even be zero, depending on the percentage conversion of the gas or the proportion of inert gas mixed therewith.

To achieve the gas conversion required by the invention, it is necessary to use a long reaction vessel. Although the cross-section of the reactor may have any shape, for example a square or elliptical shape, cylindrical reactors are generally used. The length to diameter ratio of the reactor is generally from 5:1 to 300:1 and preferably from 10:1 to 150:1 and more particularly from 20:1 to 100:1. Instead of a single elongated reactor

having the l/d ratio specified above, two or more reactors may be connected in series, these reactors having a smaller l/d ratio than the said elongated reactor but producing a similar effect. Usually, two or more series-connected reactors will be used instead of a single elongated reactor when the use of the latter would present technical problems due to its length. The number of series-connected reactors used is usually from 2 to 10.

The reactors may be used in vertical or horizontal positions or, if desired, in inclined position. It is preferred, however, to use vertical reactors. The gas and liquid are passed downwardly through the reactors.

In gas/liquid reactions showing particularly high conversion rates of the gas, it may be advantageous not to pass the total amount of gas required to the initial portion of the elongated reactor, as this might easily cause pulsing flow conditions therein, but to divide the total amount of gas required into two or more partial streams which are fed to different points of the reactor along its axis. Where this method is adopted, the number of partial streams will usually be from two to about five, and where a number of reactors are connected in series, it will be convenient to feed the partial streams to the initial portions of each of the separate reactors. In this embodiment, the use of intermediate heat exchangers can achieve very uniform temperature conditions.

The process of the invention may be carried out batchwise or continuously. One method of continuous operation is to circulate the reaction mixture through the packed vessel, fresh starting materials being added to the circulated reaction mixture before it enters the reactor, whilst the reaction product is removed from the circulated reaction mixture after it has left the reaction zone. Continuous operation may also be effected by passing the reaction mixture through several, for example three or five, series-connected units.

When our new process is used for ethynylation reactions, i.e. the preparation of alkanols and alkynediols by reacting acetylenes with aldehydes in the presence of heavy metal acetylides and optionally in the presence of basic agents, it is usual to use acetylides of heavy metals in group I or II of the Periodic Table as fixed-bed catalyst. When carrying out the reaction, the heavy metal acetylides may be used as such, or alternatively, the heavy metals themselves or salts thereof may be used, these being converted to the corresponding acetylides at the commencement of the reaction. Examples of suitable heavy metals are silver, gold, mercury and, in particular, copper. Where heavy metal salts are used, the nature of the anion is not critical. Examples of suitable heavy metal salts are copper phosphate, copper acetate, copper(I) chloride, copper(II) chloride, copper formate,

silver nitrate and mercury chloride. The metal acetylides are generally used on preformed supports, which also act as packing. Suitable carrier materials are, for example, aluminium oxide, animal charcoal, kieselguhr and, in particular, silica gel.

Ethynylation is conveniently carried out in the presence of an inert solvent or diluent such as an alcohol, ester, carboxamide, an aromatic or aliphatic hydrocarbon or water. As specific examples there may be mentioned ethanol, isobutanol, n-butanol, ethyl glycol, dioxane, tetrahydrofuran, dimethyl formamide and N-methylpyrrolidone. The reaction product itself or excess liquid starting material may be used as diluents, if desired.

Ethynylation is carried out using alkyl acetylenes, preferably those having from 3 to 6 carbon atoms, aryl acetylenes, preferably those having up to 12 carbon atoms, and alkenyl and alkynyl acetylenes preferably having from 4 to 6 carbon atoms, and, in particular, acetylene itself. As specific examples there may be mentioned methyl acetylene, ethyl acetylene, phenyl acetylene, vinyl acetylene and diacetylene.

Ethynylation is carried out using aromatic aldehydes preferably having up to 11 carbon atoms and, in particular, aliphatic aldehydes. The aliphatic aldehydes generally have from 1 to 12 carbon atoms and preferably from 1 to 6 carbon atoms. Examples of suitable aldehydes are acetaldehyde, butyraldehyde, n-capronaldehyde, benzaldehyde and, preferably, formaldehyde. The formaldehyde may be used in a monomeric form, for example as a commercial aqueous formaldehyde solution such as a 20–50% w/w solution, or in a polymeric form, for example in the form of trioxane or, in particular, in the form of para-formaldehyde. We prefer to use commercial aqueous formaldehyde solutions.

In general, the reaction is carried out without the addition of basic agents. However, ethynylation may be carried out in the presence of basic agents if desired. Suitable basic agents include carboxylic acid salts, carbonates and hydroxides of alkaline earth and alkali metals. As specific examples there may be mentioned potassium formate, sodium acetate, sodium carbonate, potassium carbonate, magnesium carbonate and calcium hydroxide. The basic agents may be used, for example, in solution in the reaction mixture.

In our new process, for example, the starting material with the lower boiling point is fed to the reactor as a gas and the starting material with the higher boiling point is introduced in liquid form. If an additional solvent is used, however, the higher boiling reactant may also form the gaseous phase or be included therein. The ethynylations are generally carried out at temperatures of between -10° and $+120^{\circ}\text{C}$, especially between -10° and $+100^{\circ}\text{C}$.

In general, the starting materials are reacted in a molar ratio of about 1:1. However, one of the starting materials may be used in excess if desired, in which case a convenient molar ratio of the starting materials is between 1:1 and 1:10, especially between 1:1 and 1:3.

When our new process is applied to catalytic hydrogenations, use may be made of conventional fixed-bed hydrogenation catalysts such as platinum, palladium, rhodium, ruthenium, nickel and cobalt metals conveniently supported on animal charcoal, barium sulfate, calcium carbonate, silica gel or alumina. The process of the invention may be used for carrying out conventional catalytic hydrogenations, for example the hydrogenation of carbon-carbon triple bonds to corresponding double bonds or saturated bonds, the hydrogenation of double bonds, the hydrogenation of aromatic hydrocarbons to cycloaliphatic hydrocarbons, of carbonyl groups to hydroxyl groups, of nitro groups to amino groups, of nitrile compounds to amines or of amino-oxide groups to amines, the hydrogenolysis of protective groups such as benzyl ester or benzyl ether groups, the hydrogenolysis of acid chlorides to aldehydes and the hydrogenating amination of aldehydes or ketones and other reactions.

The hydrogenation may be carried out in the absence of solvents. Alternatively however, the hydrogenation may be carried out in the presence of the liquids normally used in catalytic hydrogenations, such as ethers, esters, lower aliphatic carboxylic acids, alcohols or water. Catalytic hydrogenation carried out by the method of the invention may be effected at temperatures of, say, between 10° and 300°C and pressures of, say, between atmospheric pressure and 325 atmospheres. If desired, however, subatmospheric pressure, for example a pressure of 600 mm of Hg, may be used.

EXAMPLE 1

The reaction is carried out using a pressure-resistant packed column (1) of stainless steel and having a length of 6 m and an internal diameter of 45 mm (see Figure 2). The column is packed with supported catalyst in the form of pellets of 3 mm in diameter and from 2.5 to 5 mm in length, which catalyst contains, on analysis, 85% by weight of silica gel, 12% by weight of CuO and 3% by weight of bismuth. A 37% by weight aqueous formaldehyde solution (11) is fed through line (11a) at a rate of 1 litre per hour (1/hr), and acetylene (9) is fed through line (9a) at a rate of 120 l/hr (STP). The circulated reaction liquid is fed to the packed column through feed line (12). The reaction mixture leaving the packed column is separated in the separator (2) to give a gas phase and a liquid reaction mixture. The liquid reaction mixture is recycled to the packed column from the

separator through a withdrawal line (16), a circulating pump (3), a flowmeter (6) and a cooler (5), at a rate of 92 l/hr. A portion of the liquid reaction mixture is withdrawn from the separator (2) via the discharge line (14) as reaction product (15). Off-gas (10) is removed through the withdrawal line (10a) at a rate of 30 l/hr (STP). The pressure differential between the gas feed to the column and the off-gas is measured by a pressure differential gage (8) and is 0.3 atmosphere gage. At an acetylene pressure of 5 atmospheres gage, the reaction temperature in the packed column is 105°C. Reaction product (15) is withdrawn from the separator at a rate of 1.17 l/hr, the content of formaldehyde therein being 15% by weight. The yield of butynediol on formaldehyde consumed is 97% of theory. Formaldehyde conversion is 60%.

EXAMPLE 2

Five vertical packed columns each having a length of 8 m and an internal diameter of 140 mm are series-connected by pipes such that the bottom of the first reactor is connected to the top of the second reactor, the bottom of the second reactor is connected to the top of the third reactor and so on.

The gas/liquid mixture leaving the bottom of a reactor is thus passed to the top of the next reactor without separation. A separator is provided at the end of the final reactor. Each of the five columns is packed with a hydrogenation catalyst consisting of 20% nickel-on-silica gel pellets of 6 mm in diameter and from 4 to 10 mm in length.

2 - Ethylhexanol - 1 is circulated through the five columns at a rate of 960 l/hr and 2 - ethylhexane - 2 - al - 1 is metered to the top of the first packed column at a rate of 160 l/hr. The temperature of the feed is 90°C. Hydrogen is also passed to the top of the first column at a rate of 44 mm³/hr (STP) and at a pressure at 27 atmospheres gage. The gas and liquid passed downwardly through each of the five columns are separated from each other on leaving the fifth column. Reaction product is removed from the liquid circulation at a rate of 162 l/hr. The gas leaving the final column at the rate of 5.5 m³/hr (STP) is discarded as off-gas. The product leaving the final column has a temperature of 170°C. The mixture returned to the first column is cooled to 120°C. The 2 - ethylhexanol - 1 leaving the final column is 96% pure. The yield is 97.7%.

EXAMPLE 3

A glass tube having an internal diameter of 30 mm and a length of 2 m is packed with a hydrogenation catalyst consisting of 0.4% by weight of palladium and 99.6% by weight of silica gel in the form of pellets having a diameter of 2 mm and a length of from 2

to 6 mm. A 20% w/w solution of trimethyl - p - benzoquinone in isobutanol is pumped to the top of the vertical column through a line at the rate of 1.2 l/hr, hydrogen being passed through another line at the rate of 50 l/hr (STP). The bottom of the tube is connected to a vessel in which the gas/liquid mixture leaving the tube separates. The liquid is recycled to the top of the reaction tube by a pump, a portion thereof being withdrawn from the separator at the same rate as that at which fresh quinone solution is introduced. Liquid is circulated at a rate of 56 l/hr. The difference in pressure between the top and bottom of the column is 55 mm Hg. The temperature of the circulated liquid is 85°C. Off-gas is allowed to leave the separator at the end of the tube at the rate of 1.5 l/hr (STP). Reaction solution is withdrawn from the separator at the rate of 1.2 l/hr, the content of trimethylhydroquinone therein being 20% by weight. Both conversion and yield are virtually 100% of theory.

Relationship Between Pressure Differential Δp and the Rate of Liquid Feed F to the Packing in the Packed Column

Measurement of the relationship between the pressure differential Δp and the rate of liquid feed F to the packing in the packed column is effected using the following apparatus (see Figure 3): a glass tube (1) having a length of 130 cm and an internal diameter of 45 mm is filled to a height of 120 cm with glass spheres of 3 mm in diameter. The glass spheres are retained at the bottom of the column by a sieve having a mesh width of 1.5 mm. The outlet has a cross-sectional area which is larger than the total cross-sectional area of the free spaces between the spheres, so that no additional pressure may result from a damming effect of the outlet on the gas/liquid mixture. The rates of flow of the gas and liquid are measured by rotameters (7) and (6) respectively, the pressure differential Δp being measured by the manometer (8). The latter measurement is carried out by maintaining a constant rate of flow of hydrogen (9) and slowly raising the rate of flow F of the liquid (water). The relationship between the pressure differential Δp and the rate of liquid flow F at different rates of gas flow (kept constant in any one series of experiments) is shown in Figure 1.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for carrying out an exothermic reaction between a gas and a liquid in the presence of a catalytic fixed bed, comprising passing the gas and the liquid concurrently downwardly through a reactor containing the fixed bed and downwardly through the fixed bed so as to cause a pressure difference Δp to be set up between the upper and lower

ends of the bed, and controlling the rate of the reaction so as to maintain the ratio of the rate by volume of gas fed to the bed to the rate by volume 3 of off gas produced from the reaction, after correcting to N.T.P. at from 4:1 to 100:1, the gas fed to the bed being at least partly consumed during the reaction and the rate of flow, F, of the liquid through the bed being at such a value t that, at a constant rate of feeding the gas to the bed, the change of pressure difference Δp with respect to changes in liquid flow rate, i.e.

$$\frac{d(\Delta p)}{dF},$$

15 is at least twice as great when F equals t as when F equals 1, 1 being a liquid flow rate which causes at least predominantly laminar flow of the liquid through the bed, and the value t not being great enough to cause pulsing of pressure difference Δp .

20 2. A process as claimed in claim 1 wherein the reactor is of elongate shape.

3. A process as claimed in claim 2, wherein the elongate reactor is formed by two or more separate reactors connected in series.

25 4. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the total gas feed is divided into two or more partial streams which are fed to the reactor at different points along its axis.

30 5. A process as claimed in claim 3, wherein a partial stream of the total gas feed is fed to each of the separate reactors.

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5 wherein the ratio by volume of the gas feed to the off-gas is maintained at from 5:1 to 20:1. 35

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6 wherein the gas reactant is employed in a commercially pure form.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7 wherein the reaction is carried out in one or more reactors having an overall length: diameter ratio of from 20:1 to 100:1. 40

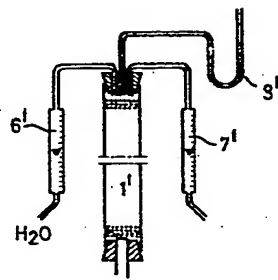
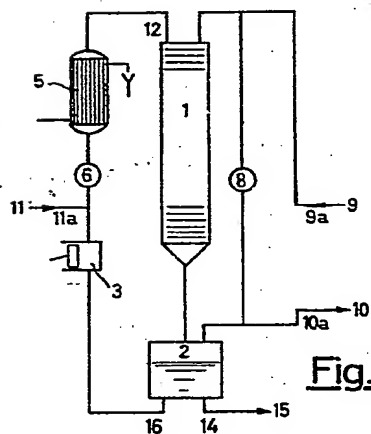
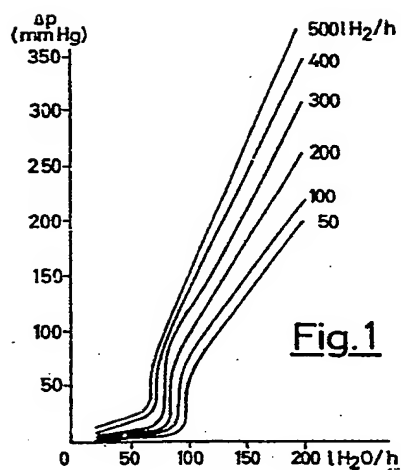
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8 wherein the reaction carried out in a narrow temperature range having a range of variation not exceeding $\pm 20^\circ\text{C}$. 45

10. A process as claimed in any of claims 1 to 9 wherein the reaction is the ethynylation of an aldehyde with an acetylene in the presence of a heavy metal acetylide as catalyst carried on a support. 50

11. A process as claimed in any of claims 1 to 10 wherein the reaction is the catalytic hydrogenation of an organic compound in the presence of a hydrogenation catalyst. 55

12. A process for carrying out gas/liquid exothermic reactions in the presence of a catalytic fixed bed as claimed in claim 1 and substantially as described in any of the foregoing Examples. 60

J. Y. & G. W. JOHNSON,
Furnival House,
14—18, High Holborn,
London, WC1V 6DE.
Chartered Patent Agents,
Agents for the Applicants.



THIS PAGE BLANK (USPTO)